



FICHE RADIONUCLÉIDE

Thorium 232 et environnement

Cette fiche résume le comportement de l'élément chimique dans les principaux compartiments des écosystèmes terrestres et aquatiques, sous les deux hypothèses suivantes. La discrimination isotopique est négligeable, ce qui est vérifié pour la plupart des éléments traités. Lorsque l'élément possède des isotopes stables, l'analogie de comportement entre ses isotopes stables et radioactifs est admise implicitement, sachant toutefois que pour les éléments existant à l'état naturel, la forme chimique et le milieu d'émission des rejets anthropiques sont susceptibles d'impliquer des voies et processus de transfert autres que ceux identifiés pour l'élément stable naturel.

Le ou les isotopes radioactifs désignés dans l'intitulé de la fiche correspondent aux radionucléides d'importance radioécologique majeure, au sens des quantités et de la rémanence dans l'environnement, d'autres isotopes, radioactifs ou stables, pouvant être cités à titre complémentaire. Les informations, volontairement simplifiées, sont destinées à refléter l'état des connaissances sur le sujet à la date de mise à jour et à proposer des valeurs pour les principaux paramètres radioécologiques usuels permettant une estimation des transferts dans l'environnement et plus particulièrement au sein de la chaîne alimentaire.

Rédaction : P. Henner, L. Garcia-Sanchez

Vérification : C. Colle

Date de rédaction : 11/04/02

Caractéristiques

Chimiques

Le thorium est un métal, dont certaines propriétés physiques et chimiques le rapprochent du titane, du cérium ou du plutonium. Il est réputé avoir la même toxicité chimique que l'uranium, mais une radiotoxicité supérieure à cause de ses descendants, émetteurs alpha et bêta (Lung, 1997).

En solution, le thorium n'existe qu'au degré d'oxydation IV et présente une chimie qualitativement proche de celle des actinides tétravalents comme Pu^{4+} (Choppin et Wong, 1998). Les espèces formées sont fonction du pH, de la nature des anions présents dans la solution et de la concentration. Par contre, le potentiel d'oxydo-réduction n'a pas d'effet sur la spéciation du thorium en solution (Krauskopf, 1986).

Nucléaires

Le thorium appartient à la série des actinides ; il est présent, en particulier, dans les chaînes de décroissance radioactive de l'uranium naturel. Il présente 13 radio-isotopes (de masses atomiques allant de 212 à 236) dont le principal est le ^{232}Th , radioélément primordial, émetteur de rayonnements alpha. Il donne naissance à de nombreux produits de filiation dont ^{228}Ac , émetteur de rayonnements γ et β .

	^{232}Th	
Période radioactive	$1,4 \times 10^{10}$ ans	
Activité massique	$4,06 \times 10^3 \text{ Bq.g}^{-1}$	
Émission(s) principale(s) par désintégration (rendement d'émission %)	α	4,01 MeV (77 %) ; 3,95 MeV (23 %)

(Nuclides 2000, 1999)

Origines

Naturelle

L'origine de ce radioélément est exclusivement naturelle avec une redistribution liée aux activités anthropogéniques. Trois sources principales d'activité industrielle enrichissent en thorium certains compartiments de la biosphère comme les sols, les sédiments ou les eaux continentales :

- le cycle du combustible nucléaire depuis l'exploitation de mines uranifères jusqu'au traitement des déchets et les autres activités minières. L'uranium est le plus souvent associé au thorium dans le minerai exploité avec un rapport de 3,5 atomes de thorium par atome d'uranium. De plus, le ^{232}Th est un matériau fertile équivalent à ^{238}U car un de ses descendants, l' ^{233}U , est fissile (Lung, 1997). Les principaux gisements de monazite, $(\text{La, Ce, Th})\text{PO}_4$, principal minerai de thorium se trouvent en Inde et au Brésil, ainsi qu'en Australie, en Indonésie, en Malaisie, à Madagascar et en Afrique du Sud, 1^{er} producteur mondial depuis 1966. On estime à 1 à 2 millions de tonnes les réserves mondiales de thorium ;

- les retombées atmosphériques dues aux accidents. Elles enrichissent les sols en thorium, mais dans la limite des valeurs observées au niveau des sols naturellement riches en thorium. Ainsi, dans les sols présents dans une zone située à 140 km sous les vents dominants de la centrale de Tchernobyl, on mesure une dizaine de $\text{Bq kg}^{-1}_{\text{sol sec}}$ dans les zones 0-5, 5-10 et 10-15 cm (Michel *et al.*, 1999) ;

- l'utilisation agricole d'engrais phosphatés issus de phosphates naturels contenant typiquement entre $5,9 \times 10^{-3}$ et $6,6 \times 10^{-2} \text{ Bq.g}^{-1}$ (Ashkinazi, 1982).

Artificielle

Sans objet.

Concentrations dans l'environnement et métrologie

Le thorium est 3 à 4 fois plus abondant que l'uranium dans la croûte terrestre. Sa teneur moyenne est de 9 à 12 g.t⁻¹ sol, soit une activité de 25 à 28 Bq.kg⁻¹ de sol en moyenne, les valeurs extrêmes allant de 5 à 190 Bq.kg⁻¹ sol. Le thorium 232 est présent dans les granites (48 Bq.kg⁻¹), dans les basaltes (37 Bq.kg⁻¹), dans les schistes (6 Bq.kg⁻¹), dans les roches sédimentaires (5 à 26 Bq.kg⁻¹), et plus particulièrement dans les carbonates, les phosphates, les silicates et les oxydes (Choppin et Wong, 1998). Dans les eaux continentales, les teneurs en ²³²Th sont comprises entre 1,5 × 10⁻³ à 5 × 10⁻² Bq.l⁻¹ et celles des eaux océaniques sont comprises entre 2,9 × 10⁻⁵ à 4,4 × 10⁻³ Bq.l⁻¹.

Deux grandes catégories de techniques de mesures peuvent être appliquées, basées soit sur une mesure de type pondéral (ICP-AES, ICP-MS), soit sur la mesure des émissions radioactives (spectrométrie γ, spectrométrie α, scintillation liquide). En règle générale, ces techniques demandent une minéralisation préalable des échantillons et la résolution des phénomènes d'interférences entre éléments pour les matrices complexes.

Mobilité et biodisponibilité en milieu terrestre

Sols

Dans les sols, outre le degré d'oxydation IV, le thorium peut prendre le degré d'oxydation III, à l'état solide uniquement (Sood *et al.*, 1996). Le thorium est présent sous la forme d'un cation de caractère acide fort, dont la liaison dans des complexes est très bien décrite par un modèle électrostatique. Il est concentré dans les fractions les plus fines du sol, inférieures à 150 μm (Frindik et Vollmer, 1999).

Le thorium se lie préférentiellement aux atomes donneurs d'oxygène et aux bases fortes. La sorption du thorium sur les oxydes de fer est rapide à bas pH, ce qui suggère la formation de complexes forts avec les sites de surface (Murphy *et al.*, 1999). Le thorium se lie aussi avec les oxy-hydroxydes comme la goethite. L'équilibre d'adsorption est corrélé à la somme des concentrations en cations majeurs Ca^{2+} et Mg^{2+} . Par contre, la présence de sulfates diminue l'adsorption par le biais d'un phénomène de compétition (Syed, 1998). Th(IV) forme des complexes forts avec les acides humiques et fulviques (Olofsson et Allard, 1983). L'adsorption à la matière organique, aux argiles et aux oxydes, qui limite la mobilité et la biodisponibilité du thorium, augmente avec le pH et est quasi totale dès $\text{pH} = 6,5$ (Syed, 1999). La désorption n'est pas totale et 50 à 85 % du thorium adsorbé est présent sous forme d'une fraction résiduelle, liée de façon inerte.

Les différents isotopes du thorium n'ont pas le même comportement apparent. Ce comportement apparent est dû à leur mode de genèse (radioélément primordial ou descendant), ainsi qu'aux différences de solubilité chimique des minéraux qui les renferment et à leurs périodes radioactives (Leslie *et al.*, 1999). La mobilité des isotopes va dans le sens : 228 > 230 > 232.

De manière générale, la très faible solubilité des espèces thorium limite fortement sa migration, à moins que le thorium ne se lie à des colloïdes et des complexants chimiques qui sont mobiles. Par exemple, les oxydes secondaires de fer et manganèse sont susceptibles d'augmenter la mobilité. L'horizon supérieur des sols est en général plus pauvre en thorium car il y a eu lessivage sous forme liée à des complexes organo-minéraux.

Végétaux

Les données relatives à la présence de thorium dans les plantes ou aux facteurs de transfert sol-plante sont partielles et relativement peu nombreuses. La concentration maximum de thorium est présente dans les feuilles matures et la concentration minimum dans les fruits. Le thorium s'adsorbe très bien aux racines mais est très peu transloqué dans les feuilles. Par contre, l'ajout de DTPA (comme

pour les actinides en général) semble augmenter la concentration du thorium et des actinides en général dans les plantes. La capacité de la plante à accumuler le thorium est corrélée avec ses caractéristiques de croissance. Ainsi, les plantes à forte croissance diluent le thorium dans leur matière sèche (AEC, 1988).

Les facteurs de concentration varient selon les plantes, vraisemblablement parce que le ratio de concentration varie aussi dans la rhizosphère, de même que les rapports entre les différents isotopes du Th. Une importante voie de contamination des végétaux peut être la resuspension de particules de sol. Ainsi, le lavage de la végétation avant mesure peut diminuer d'un facteur 10 le facteur de transfert (Zararsiz *et al.*, 1997).

Le transfert de thorium aux plantes par voie foliaire n'est pas documenté

Animaux

La nourriture d'origine végétale des animaux, les aliments de compléments élaborés à partir des phosphates naturels et fournis aux vaches laitières sont susceptibles d'être source de contamination. L'ingestion de particules de sol, soit directement soit par l'intermédiaire d'herbe souillée par de la terre est susceptible d'être une composante de la contamination du bétail. Toutefois, aucune donnée n'est disponible sur la teneur en thorium des produits d'origine animale.

Mobilité et biodisponibilité dans les écosystèmes dulçaquicoles

Eaux

Le thorium a une mobilité très restreinte dans les compartiments physiques des milieux aquatiques. Ses transferts sont très majoritairement liés aux supports solides (matières en suspension, sédiments).

Le thorium est très peu soluble dans l'eau (Coward et Burnett, 1994). Ses espèces majeures sont les assemblages ioniques $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ et $\text{Th}(\text{OH})_4$ produits par la réaction prépondérante d'hydrolyse (Choppin et Wong, 1998). Peu solubles, elles sont trouvées à des concentrations extrêmement faibles dans les cours d'eau. A pH=5,5, la solubilité de $\text{Th}(\text{OH})_4$ est estimée à 10^{-9} M (EPA, 1999). Toutefois, l'isotope ^{228}Th est plus abondant du fait de la forte solubilité de son précurseur, le radium ^{228}Ra . Le potentiel redox et le pH ne semblent pas influencer la solubilité du thorium dans les eaux continentales (Orlandini *et al.*, 1990 ; Sanchez et Rodriguez-Alvarez, 1999).

Les colloïdes contribuent pour une bonne part aux activités mesurées dans les eaux filtrées (<0,45 μm). Pratiquement toute l'activité de l'eau filtrée provient de complexes réversibles formés avec des molécules non identifiées (Orlandini *et al.*, 1990).

Sédiments

Le thorium est très majoritairement lié à la phase solide (sédiments, matières en suspension). Sa fixation sur les surfaces minérales est à la fois rapide et très importante (Coward et Burnett, 1994). Deux mécanismes sont essentiellement invoqués dans la littérature. En dessous de sa limite de solubilité, le thorium se fixe aux surfaces minérales essentiellement par échange ionique (Syed, 1998). Au-delà de sa limite de solubilité, le thorium co-précipite rapidement à la surface des matières en suspension avec les oxydes et hydroxydes de fer et manganèse. La fixation du thorium ne présente pas d'affinité préférentielle pour les particules les plus fines, comme on l'observe classiquement pour d'autres radionucléides (Sanchez et Rodriguez-Alvarez, 1999).

En termes quantitatifs, le coefficient de partage du thorium (K_d) entre les formes solubles et fixées n'apporte qu'une approximation grossière de la réalité. Les hypothèses importantes invalidées sont la réversibilité de la fixation (précipitation, co-précipitation) et l'existence de seulement deux phases en équilibre (colloïdes). En conséquence, les valeurs de K_d mesurées *in situ* dépassent toujours les valeurs déterminées au laboratoire de quelques ordres de grandeur (Geckeis *et al.*, 1999).

Végétaux et animaux

Le thorium est très peu disponible aux êtres vivants aquatiques du fait de sa faible présence dans la colonne d'eau et de sa forte fixation sur la phase solide. Son transfert est peu traité dans la littérature, vraisemblablement car il n'est pas détectable habituellement. Seules quelques situations particulières sont documentées : les êtres vivants à vie longue et ayant des liens trophiques privilégiés avec les sédiments de fond.

Les transferts chez les végétaux aquatiques supérieurs sont faibles. Pour le nénuphar (*Nymphaea violacea*), le sédiment est la source prédominante de thorium, par voie racinaire. Le prélèvement est pratiquement constant toute l'année, et ne présente pas, vraisemblablement, d'analogie avec les mécanismes de prélèvement des nutriments (Pettersen *et al.*, 1993).

Les transferts aux animaux aquatiques dépendent beaucoup de leur comportement trophique. Seuls les organismes benthiques semblent susceptibles d'ingérer du thorium, notamment par consommation de sédiments lors de la quête de nourriture. Ainsi, le poisson benthique *Catostomus commersoni* est connu pour accumuler fortement les radionucléides, dont le thorium. Chez cette espèce, le thorium entre dans l'organisme par le tractus digestif. Il s'accumule ensuite préférentiellement sur les os, alors qu'il n'est pas mesurable dans les muscles (Pyle et Clulow, 1998). Une fois fixé sur les os, le thorium est éliminé très lentement. Les concentrations dans les organismes semblent être en équilibre avec les eaux et sédiments du lac, justifiant ainsi l'emploi de facteurs de concentration. Toutefois l'isotope ^{232}Th subit une dilution avec l'âge du poisson.

En résumé ...

Dans les sols, le thorium est fortement lié aux argiles, aux oxy-hydroxydes de fer et à la matière organique. Ainsi, et du fait de sa très faible solubilité, la mobilité de cet élément est conditionnée à l'existence de colloïdes organo-minéraux complexants et mobiles dans le profil de sol. Fortement retenu sur la phase solide, le thorium est très peu biodisponible. Les données relatives au transfert à la plante sont peu nombreuses.

Dans les eaux douces, le thorium prédomine largement sous forme particulaire, ses formes chimiques en solution ($\text{Th}(\text{OH})_3^+$ et $\text{Th}(\text{OH})_4$) étant très peu solubles. Sa mobilité est donc entièrement dépendante du transfert physique des particules minérales sur lesquels il s'adsorbe ou co-précipite. Toutefois, sa mobilité peut aussi être accrue en présence de colloïdes complexants.

Le transfert du thorium dans les écosystèmes d'eau douce a peu été étudié. Compte-tenu des données disponibles, seuls les êtres vivants en relation particulière avec les sédiments semblent susceptibles de l'accumuler. Il s'agit des végétaux supérieurs, par voie racinaire, et des animaux par ingestion de sédiments.

Paramètres radioécologiques usuels : milieu terrestre

Coefficient de distribution eau-sol K_d (Bq.kg^{-1} de sol sec par Bq.l^{-1} d'eau)

Sol sableux et/ou acide	3 000
Sol argileux	5 400
Sol limoneux ou texture moyenne	3 300
Sol organique (> 30 % de M.O.)	89 000

(IAEA, 1994)

Facteur de transfert foliaire (Bq.kg^{-1} de végétal sec par Bq.m^{-2})

Aucune valeur

Facteur de transfert racinaire (Bq.kg^{-1} de végétal sec par Bq.kg^{-1} de sol sec)

Céréales (grain)	$3,4 \times 10^{-5}$
Légumes feuilles	$1,8 \times 10^{-3}$
Légumes fruits (haricots)	$1,2 \times 10^{-4}$
Légumes racines (carotte, radis)	$3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$
Tubercules (pomme de terre)	$4,4 \times 10^{-5}$
Fourrage	$7,5 \times 10^{-3}$
Herbe	$1,1 \times 10^{-2}$

(IAEA, 1994)

Facteur de transfert aux produits d'origine animale (j.kg^{-1} ou j.l^{-1})

Aucune valeur

Facteur de transfert par transformation alimentaire

Aucune valeur

Paramètres radioécologiques usuels : eaux douces

Coefficient de distribution eau-MES K_d ($Bq.kg^{-1}$ de solide sec par $Bq.l^{-1}$ d'eau)

Sédiments	$1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$
Matières en suspension	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^5$

(Orlandini *et al.*, 1990 ; Syed, 1998 ; Sanchez et Rodriguez-Alvarez, 1999)

Facteur de concentration aux végétaux ($Bq.kg^{-1}$ de végétal frais par $Bq.l^{-1}$ d'eau)

Nénuphar (<i>Nymphaea violaceae</i>)	1×10^{-3}
--	--------------------

(Pettersen *et al.*, 1993)

Facteur de concentration aux animaux ($Bq.kg^{-1}$ d'animal frais par $Bq.l^{-1}$ d'eau)

Meunier noir (<i>Catostomus commersoni</i>)	286 – 1 180
---	-------------

(Pyle et Clulow, 1998)

Facteur de transfert trophique ($Bq.kg^{-1}$ de prédateur frais par $Bq.kg^{-1}$ de proie fraîche)

Aucune valeur	
---------------	--

Bibliographie succincte

AEC (1988) Effect of soil type on radionuclides in plants. Atomic Energy of Canada, Déc. 1988, Info 0290, Research report, 39 p.

Ashkinazi EI (1982) Quantitative laws governing the migration of magnesium, calcium, radium-226, thorium-228 in the link between soils and plants. 9 p. AAEC-756-NRJA-128340.

Choppin GR et Wong PJ (1998). The chemistry of actinide behaviour in marine systems. *Aquat Geochem*, 4: 77-101.

Cowart JB et Burnett WC (1994). The distribution of Uranium and Thorium decay-series radionuclides in the environment - a review. *J Environ Qual*, 23: 651-662.

EPA (1999). Understanding variation in partition coefficient, K_d, values. *EPA 402-R-99-004A*.

Frindik O et Vollmer S. (1999) Particle-size dependent distribution of thorium and uranium isotopes in soil. *J Radioanal Nuc Chem*, 241 (2): 291-296.

Geckeis H, Klenze R et Kim JI (1999). Solid-water interactions of actinides and homologues: sorption onto mineral surfaces. *Radiochim Acta*, 87: 13-21.

IAEA (1994). *Handbook of parameters values for the prediction of radionuclides transfer in temperate environments*. Technical report series N° 364, Vienne.

Krauskopf KB (1986) Thorium and rare earth metals as analogs for actinide elements. *Chem Geol*, 55: 323-335.

Leslie BW, Pickett DA et Percy EC (1999) Vegetation-derived insights on the mobilization and potential transport of radionuclides from the Nopal I natural analog site, Mexico. Materials Research Society symposium proceedings: 556: 833-842, Warrendale, PA (US).

Lung M. (1997) *A present review of the thorium nuclear fuel cycles*. Final report of the European Commission on Nuclear Science and Technology, 302p.

Michel H, Gasparro J, Barci-Funel G, Dalmasso J, Ardisson G et Sharovarov G (1999) Radioanalytical determination of actinides and fission products in Belarus soils. *Talanta*, 48: 821-825.

Murphy RJ, Lenhart JJ et Honeyman BD (1999) The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Coll Surf A*, 157(1-3): 47-62.

Nuclides 2000 (1999). *An electronic chart of the nuclides*. Institute for Transuranium Elements, Joint research center, European commission.

Olofsson U et Allard B (1983) *Complexes of actinides with naturally occurring organic substances*. Literature survey. SKBF KBS Teknisk rapport 83-09 Sweden.

Orlandini KA, Penrose WR, Harvey BR, Lovett MB et Findlay MW (1990). Colloidal behaviour of actinides in an oligotrophic lake. *Environ Sci Technol*, 24: 706-712.

Petterson HBL, Hancock G, Johnston A et Murray AS (1993). Uptake of uranium and thorium series radionuclides by the Waterlily *Nymphaea violacae*. *J Environ Radioactiv*, 19: 85-108.

Pyle GG et Clulow FV (1998). Radionuclide equilibria between the aquatic environment and fish tissues. *J Environ Radioactiv*, 40(1): 59-74.

Sanchez F et Rodriguez-Alvarez MJ (1999). Effect of pH, temperature, conductivity and sediment size on thorium and radium activities along Jucar river (Spain). *J Radioanal Nuc Chem*, 242(3): 671-681.

Sood DD, Jain HC, Reddy AVR et Ramakumar KL (1996) *The actinide elements*. International conference- hundred years of x-rays and radioactivity. Mumbai (India). 21-24 Feb 1996, Kulkarni S.G. (eds.), Proceedings, 575 p: 83-114.

Syed HS (1998). Extrapolation studies on adsorption of thorium and uranium at different solution compositions on soil sediments. *J Radioanal Nuc Chem*, 237(1-2): 125-128.

Syed HS (1999) Comparison studies adsorption of thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysian soil sediments. *J Radioanal Nuc Chem*, 241 (1): 11-14.

Zararsiz A, Kirmaz R et Arikan P (1997) Field study on thorium uptake by plants within and around of a thorium ore deposit. *J Radioanal Nuc Chem*, 222 (1-2): 257-262.